

Single layer and high performance catalyst

Publication number: CN1317366 (A)

Publication date: 2001-10-17

Inventor(s): MUSSMAN LOTAL [DE]; LINDENA DIETL [DE]; AUZMILL MARTIN [DE] +

Applicant(s): DMC2 DEGUSSA METAL CATALYST CE [DE] +

Classification:






- **International:** *B01D53/86; B01D53/94; B01J23/42; B01J23/46; B01J23/63; B01J37/02; F01N3/10; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/42; B01J23/46; B01J23/54; B01J37/00; F01N3/10; (IPC1-7): B01D53/94; B01J23/42; B01J23/46; B01J37/02*

- **European:** *B01D53/94K2C; B01J23/42; B01J23/46D; B01J37/02M8*

Application number: CN20011012309 20010328

Priority number(s): EP20000106611 20000328

Also published as:

 CN1150983 (C)
 US2001048941 (A1)
 US6524992 (B2)
 ZA200102502 (A)
 TW290484 (B)

[more >>](#)

Abstract not available for CN 1317366 (A)

Abstract of corresponding document: **US 2001046941 (A1)**

A single layer high performance catalyst containing on an inert carrier body a catalytic coating comprising platinum, rhodium and various oxide materials. The catalyst contains a catalytic coating having at least one first support material selected from the group having a first active alumina, a ceria rich ceria/zirconia mixed oxide and a zirconia component, said at least one first support material being catalyzed with a first part of the total platinum amount of the catalyst, and a second support material catalyzed with the second part of the total platinum amount and with rhodium said second support material being a second active alumina.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/42

B01J 23/46 B01J 37/02

B01D 53/94

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01112309.5

[43] 公开日 2001 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 1317366A

[22] 申请日 2001.3.28 [21] 申请号 01112309.5

[30] 优先权

[32] 2000.3.28 [33] EP [31] 00106611.7

[71] 申请人 dmc² 德古萨金属催化剂塞尔德克股份公司

地址 联邦德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 洛塔尔·穆斯曼 迪特尔·林德纳
马丁·沃茨米尔 埃格伯特·罗克斯
托马斯·克罗伊策

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

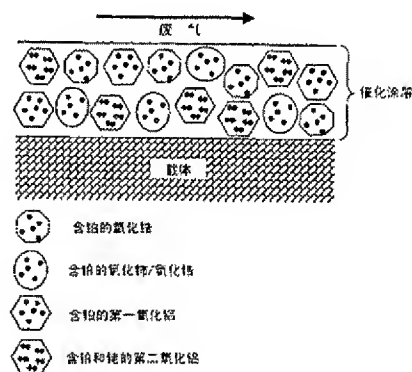
代理人 过晓东

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 单层高性能催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种在惰性载体上含有催化涂层的单层高性能催化剂,所述的催化涂层含有铂、铑和各种氧化物材料。该催化剂的特征在于,催化涂层含有至少一种选自第一活性氧化铝、富含二氧化铈的二氧化铈/氧化铈混合氧化物和氧化铈组分的第一载体材料,所说的至少一种载体材料由催化剂的总铂量的第一部分所催化,和由总铂量的第二部分和铑所催化的第二载体材料,该第二载体材料是第二活性氧化铝。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在惰性载体上含有催化涂层的单层高性能催化剂，所述的催化涂层含有铂、铈和各种氧化物材料，其特征在于，所述催化涂层包括

a) 至少一种选自第一活性氧化铝、富含二氧化铈的二氧化铈/氧化锆混合氧化物和氧化锆组分的第一载体材料，所说的至少一种载体材料由催化剂的总铂量的第一部分所催化，并且

b) 由总铂量的第二部分和铈所催化的第二载体材料，所述第二载体材料是第二活性氧化铝。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，催化剂中总铂/铈的质量比选自 10:1 到 1:5。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，铂和铈以铂/铈的质量比为 3:1 到 1:5 存在于所述的第二活性氧化铝上。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，铂和铈以相对于所述涂层总重量的 0.05-10wt%存在于所述的催化涂层中。

5. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，铂和铈相互接触紧密地存在于所述的第二活性氧化铝上。

6. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，第一和第二活性氧化铝用 0.5-10 wt%的氧化镧、氧化铈、氧化钇、氧化钕、氧化钐或其混合物来稳定化。

7. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所说的二氧化铈/氧化锆混合氧化物含有相对于该混合氧化物总重的 60-90 wt%的二氧化铈，并用氧化锆、氧化钇、氧化钕、氧化镧、氧化钐或其混

合物来稳定化。

8. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述的氧化锆组分由 0.5-55 wt%的氧化镧、氧化铈、氧化钇、氧化钼、氧化钽或其混合物组成，由此氧化锆是以等于或大于氧化铈的量存在。

9. 根据权利要求 8 所述的催化剂，所述氧化锆组分是氧化锆或由 0.5-10wt%的氧化镧、氧化铈、氧化钇、氧化钼、氧化钽或其混合物稳定化的氧化锆。

10. 根据权利要求 1 至 9 任何一项所述的催化剂，其特征在于，所述的载体是蜂窝状的，其上延伸有许多坚固的平行通道，且该通道是由施加有约 50—250g/l 的催化涂层的内壁来限定的。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂，其特征在于，所述的第一活性氧化铝的量为 0-150 g/l，所述的二氧化铈/氧化锆混合氧化物的量为 10-100 g/l，所述氧化锆的量为 0-80 g/l。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂，其特征在于，所述的第二活性氧化铝的用量是 5—50g/l。

13. 根据权利要求 12 所述的催化剂，其特征在于，所述催化剂涂层还包含约 1 至 30 g/l 的镍、铁或锰组分。

14. 一种制备前述任一权利要求所述的催化剂的方法，其特征在于，该方法包括下面的步骤

a) 从所述至少一种第一载体材料制成一水分散体，将铂的碱性前体化合物的溶液注入至这个分散体中并用乙酸调节所得分散体的 PH 值至 7 以下，

b) 从所述第二活性氧化铝制成一水分散体，将铂的碱性前体化合物的溶液注入至这个分散体中，

c) 然后将铈的酸性前体化合物的水溶液注入至步骤 b) 中的涂层分散体中并用乙酸将该分散体的 PH 值调节至 6—8 由此得到铂/铈催化的第二活性氧化铝,

d) 混合步骤 a) 和 c) 的所述分散体以得到涂层组合物,

f) 采用所述的涂层组合物来将所述的催化涂层涂覆到所述的整块载体上, 并且

g) 干燥和焙烧涂覆后的整块载体。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述铂的碱性前体化合物是 $(EA)_2Pt(OH)_6$ 和所述铈的酸性前体化合物是硝酸铈。

16. 一种制备权利要求 1—13 任一所述的催化剂的方法, 其特征在于, 该方法包括下面的步骤:

a) 用铂的可溶性前体化合物的水溶液浸渍所述的第一活性氧化铝, 所述的二氧化铈/氧化锆混合物和选择性的所述氧化锆, 干燥和焙烧浸渍后的材料使得在其上热固定铂,

b) 制备来自步骤 a) 的铂催化材料的水分散体,

c) 制备来自第二活性氧化铝的水分散体, 将 $(EA)_2Pt(OH)_6$ 的溶液注入到该分散体中,

d) 此后将铈前体化合物的水溶液注入到由步骤 c) 得到的涂层分散体, 调节分散体的 PH 值在 6 和 8 之间, 由此得到铂/铈催化的第二氧化铝,

e) 混合步骤 b) 和步骤 d) 的分散体来得到涂层组合物,

f) 采用所述的涂层组合物来将所述的催化涂层涂覆到所述的整块载体上, 并且

g) 干燥和焙烧涂覆后的整块载体。

01.04.02

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述铂的碱性前体化合物是 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 和所述铈的酸性前体化合物是硝酸铈。

说明书

单层高性能催化剂

本发明涉及一种在惰性载体上含有催化涂层的单层高效催化剂（TWC），所述的催化涂层含有铂、铑和各种氧化物材料。

三元催化剂用于将内燃机废气中含有的一氧化碳（CO）、碳氢化合物（HC）和氮氧化物（NO_x）转化成无害的物质。具有优良活性和耐用性的已知三元催化剂采用一种或多种选自铂族金属（如铂，钯，铑）的催化组分，所述的催化组分沉积在一种高表面积、耐火的氧化物载体上，例如，高表面积的氧化铝。载体通常以薄层的形式负载，或涂覆在合适的载体或基质上（例如含有耐火陶瓷或金属蜂窝结构的整块载体）。

对提高催化剂活性和延长寿命的需求不断增长，这导致了在载体结构上含有多个催化剂层的复合催化剂的设计，每一层含有选择的载体材料和催化组分以及所谓的促进剂、稳定剂和储氧化合物。

为了将不同的层涂覆到载体结构上，制备所谓的涂层分散体、涂层组合物或修补基面涂层组合物，它们含有细分散形式的载体材料和选择性添加的可溶组分。涂层组合物的液相优选是水。该涂层组合物用于将催化涂层涂覆到载体结构上。涂覆涂层的技术是本领域的技术人员公知的。将新制备的涂层干燥和焙烧使得涂层固定并且将涂层组合物的可溶组分转变成其最终的不可溶的形式。

对于双层或多层催化剂的生产，已经为每一层提供了一种专用涂料组合物。这增加了生产费用。因此，本发明的一个目的是设计

一种单层催化剂，其近似于复杂的多层催化剂的催化性质。

现在的三元催化剂利用铂族金属铂、钯和铑。铂和钯主要促进碳氢化合物（HC）和一氧化碳（CO）的氧化，它们在催化剂中可以同时存在或单独存在。铑主要促使氮氧化物（NO_x）的还原。虽然铂和钯在一定程度上可以相互替换，但是铑并不是这样。采用铑以及铂和钯中的一种或两种的催化剂仅可以合理的成本满足由最近的合法废气标准颁布的废气净化效率。

另一方面，已经发现三元催化剂中含有的铑在所谓的燃料切断老化的条件下中毒。燃料切断老化这个术语是指内燃机高负荷操作后因燃料切断而引起的催化剂性能降低。这种情况经常发生在当需要突然减速时高速运行状态。在高速运行状态，发动机在空/燃比稍微低于化学计量值的条件下工作。废气温度可达到 900℃ 以上，因催化剂的放热转化反应而导致了更高的催化剂温度。在突然减速的情况下，现在的马达电子完全停止发动机的燃料供应，结果是正常的废气的空/燃比（也被称作 λ 值）从富值跳跃到贫值。

在较高的催化剂温度下正常的空/燃比从富值到贫值的跳跃降低了催化活性。在化学计量或富余的废气条件下通过延长操作时间可至少部分恢复催化活性。催化剂的性能越好，催化活性在燃料切断老化后恢复地越快。对现在的三元催化剂来说，在燃料切断老化后加快催化活性的恢复是必须的。

因此，本发明的另一个目的是提供一种具有阻止燃料切断老化的催化剂。也就是说，在贫废气条件下高温老化后，催化剂应该很快地恢复其全部的三元效率。还原后的燃料切断老化也将提高催化剂的总动力学性质。

美国专利 US4, 965, 243 公开了一种单层三元催化剂，其包括在活性氧化铝上铂和铈的重量比为 5:1，还进一步含有氧化铈、氧化钡和氧化锆。据说这些组分的混合对于保持优良的催化活性非常有效，即使催化剂暴露于 900-1100℃ 的高温条件下。

美国专利 US5, 200, 384 描述了一种单层三元催化剂，其包括在活性氧化铝上铂和铈的重量比为 5:1，还含有二氧化铈（一种共沉淀的用二氧化铈稳定的氧化锆），氧化铈和氧化锆的重量比在 1:99 到 25:75 之间。将共沉淀的用二氧化铈稳定的氧化锆加入到三元催化剂中据说可以高温老化后在低温下提高催化剂活性。

美国专利 US5, 254, 519 公开了一种单层催化剂，其含有在其上分散铈组分的共同形成的稀土氧化锆，和铂组分分散于其上的活性氧化铝。催化剂可以含有分散在第一层氧化铝载体上的第二铈组分。换句话说，第二铈组分可以分散在第二氧化铝组分上。

在过去的几年中，由于钯较低的价格和优良的氧化活性而出现了一种在三元催化剂中完全用钯来代替铂的趋势。钯/铈和铂/钯/铈三元催化剂已经发展起来，其在高钯负载时表现出优良的催化活性。同时对钯的高需求导致了世界范围内钯的匮乏，相应带来钯的价格大幅度上涨。现在，钯比铂更贵。因此本发明的另一个目的是提供一种利用铂和铈的催化剂，其与含钯和铈的催化剂相比降低了贵金属费用，但具有等同的催化活性。

本发明的这些和更多的目的可通过一种在惰性载体上含有催化涂层的单层高性能催化剂来实现，所述的催化涂层含有铂、铈和各种氧化物材料。

催化剂的特征在于催化涂层含有

a) 至少一种选自第一活性氧化铝，富含二氧化铈的二氧化铈/氧化锆混合氧化物和氧化锆组分的第一载体材料，所述的至少一种第一载体材料是由催化剂总铂量的第一部分催化，并且

b) 由总铂量的第二部分和铈催化的第二载体材料，所述的第二载体材料是第二活性氧化铝。

“经催化的材料” 这个术语是指在所述的材料的表面积上具有以高度分散的形式负载的催化活性组分，例如铂、铈或钯。

本发明基于发明人的同族待审的欧洲专利，其出版号为 EP 1046423A2。该申请公开了一种在惰性载体上具有内层和外层的双层催化剂，其包括选自铂族的贵金属沉积在载体材料上。在内层铂沉积在第一载体和第一储氧组分上，在外层铂和铈沉积在第二载体和第二层，该催化剂还含有第二储氧组分。

与本领域含铂和铈的三元催化剂相比，同族待审的欧洲专利申请的催化剂具有优良的催化性能。本发明试图采用单层催化剂设计来达到相同的催化性能，并减少生产费用。

本发明的催化剂通过在专用的载体材料上铂和铈的替换可以减少燃料切断老化，提高动力学性质和催化活性。催化剂的优良催化活性可以减少贵金属的负载量，但是仍旧保持可与本领域的三元钯/铈催化剂相比的催化活性。与传统的催化剂相比可减少贵金属的费用。

本发明的一个本质特点是，存在于催化剂中的全部的铈都与铂紧密接触。这可通过将总铂量的第二部分和铈沉积到同一微粒状载体材料（第二活性氧化铝）上来实现。

根据对本发明的理解，对燃料切断老化具有低敏感度的原因在

于较高的催化剂温度下正常空/燃比从富值到贫值的较大跳跃降低了特别是铈的催化活性。在化学计量的或富含废气的条件下，铈被还原到几乎为氧化态零价，其对三元催化是最有效的价态。在贫废气和较高的催化剂温度下，铈被氧化成+3 价。铈的这种氧化态对污染物的三元转化是没有活性的。而且，由于 Rh_2O_3 同 Al_2O_3 在晶体结构上是同形的，在 600°C 以上的温度时 Rh_2O_3 会迁移到氧化铝或其它一般组合物 M_2O_3 （M 代表金属原子）的同形的载体氧化物的晶格中，这样导致了催化活性的永久性降低。

为了恢复铈的催化活性和避免铈进入氧化铝晶格的损失，因此当废气组合物变化到化学计量值时，铈必须尽可能快地被还原。根据对本发明的理解，铈到氧化态零价的还原是由铂催化的。铂和铈之间接触越紧密，还原效果就越好。

另外，通过这些氧化物的适当掺杂可限制 Rh_2O_3 迁移到同形载体氧化物中的趋势。优选的是掺杂组分在还原条件下能够产生活性氢。活性氢气有助于在还原条件下将氧化铈更快地转化成金属形式，因此 Rh_2O_3 迁移到载体氧化物的风险进一步减小。为此适当的掺杂组分是氧化铈（二氧化铈）。但是由于二氧化铈也表现出储氧和释放能力，因此二氧化铈的掺杂量必须尽可能低，避免载体氧化物中大量的二氧化铈而促进铈的氧化。

通过适当地选择储氧组分可使得催化剂的老化稳定性进一步改善。二氧化铈表现出的储氧性能是已知的。在贫废气的条件下，铈完全氧化成氧化态的 Ce^{4+} 。在富废气的条件下二氧化铈释放出氧气而得到氧化态 Ce^{3+} 。本发明不是使用纯净的二氧化铈作为储氧化合物，而是使用富含二氧化铈的二氧化铈/氧化锆混合氧化物组合物。

术语富含二氧化铈是指一种含有 50wt%以上二氧化铈的材料。相对于混合氧化物总重量的 60-90 wt%的二氧化铈浓度是优选的。该种材料的特定表面积为 20-200m²/g 并表现出一种优良的表面积温度稳定性。如 US5, 712, 218 中所公开, 这些材料是公知具有 CeO₂ 型的立体结晶习性。采用氧化镨、氧化钇、氧化钆、氧化镧、氧化铈或其混合物来稳定该种材料可得到进一步的改善。在德国专利申请 DE19714707A1 中描述了基于二氧化铈并使用氧化镨、氧化钇、氧化钆、氧化镧、氧化铈或其混合物的储氧材料的稳定。用氧化镨对二氧化铈/氧化镨混合氧化物进行的稳定是更优选的。

如上所述, 催化剂总铂量的第二部分与铈紧密接触。这有助于将在燃料切断的过程中形成的氧化铈还原至低氧化态。为解决这个任务铂和铈之间 1:1 的质量比是最有效的。但是, 偏离 1:1 的 3:1 和 1:5 之间的质量比也证明具有优良的催化活性。虽然该质量比对一起沉积在第二活性氧化铝上的铂和铈来说是有效的, 但是催化剂中总的铂/铈质量比可能在 10:1 和 1:3 之间变化, 优选 10:1 和 1:1 之间, 最优选 3:1。

第一载体材料的氧化镨组分可以是氧化镨, 选择性的是由 0.5-10 wt%的氧化镧、氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化铈或其混合物稳定化。另外, 通过添加足以提供催化剂的总储氧能力的实质部分的氧化铈可使氧化镨组分具备储氧功能。这个氧化镨组分的氧化铈含量相对于氧化镨组分的总重量是 1wt%以上至 50wt%以下。此种氧化镨组分是市售作为所谓的氧化镨/氧化铈混合氧化物。在第一处“氧化镨/氧化铈”中的“氧化镨”表示氧化镨的含量至少等于但通常大于氧化铈的量。此种氧化镨组分可进一步由上述稳定剂, 即化镧、

氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化钫或其混合物，通过消耗氧化锆和氧化铈来稳定化。由此，氧化锆组分的总体组成可由 99.5-45wt% 的氧化锆和 0.5-55wt% 的氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化钫、氧化钫或其混合物组成，由此，氧化锆是以等于或大于氧化铈的量存在。

第一载体材料从催化涂层的主要部分得到。第一载体材料相对于第二载体材料的重量范围是 1:1 至 20:1 之间。在第一载体材料（选自活性氧化铝、二氧化铈/氧化锆混合氧化物和氧化锆或其混合物）上，催化剂的总铂量的第一部分的浓度在 0.01-5 wt% 的范围内，优选 0.05-1wt%（相对于催化材料的总重）。与之相反，在第二活性氧化铝上铂加上铈的浓度优选更大，其相对于第二载体材料的重量为 0.5-20wt%，优选 1-15 wt%。总之，铂和铈一起在催化涂层中以相对于涂层的总重量为 0.02-10wt% 的浓度存在。

本发明所用的催化剂载体是整块蜂窝状的形式，其上有许多坚固平行通道延伸至各处。通道是指将催化涂层涂覆到内壁的上的孔隙。

载体的通道用作内燃机废气的流动管。当废气流经这些通道时将与催化涂层紧密接触，含在废气中的污染物转化成良性产物。载体可由任何适当的材料制备，例如选自金属或陶瓷材料是本领域的常识。通道以规则的模式垂直于载体的截面排列。所谓的池密度（每截面积上的通道）在 $10-200\text{cm}^{-2}$ 之间变化。其它适当的载体可以是开孔泡沫结构。可以采用金属或陶瓷泡沫体。

涂覆到载体上的催化涂层的量为 50-250g/l。优选催化涂层含有 0-150 g/l，优选 20-150 g/l 的所述第一活性氧化铝，和 10-100

g/l, 优选 20-100 g/l 的所述二氧化铈/氧化锆混合氧化物组分。氧化锆组分浓度可以是 0-80 g/l, 优选 5-60 g/l。

对于催化剂的适当功能化, 它要求足够的储氧能力。催化剂的储氧能力主要是由所述富含氧化铈的氧化铈/氧化锆组分提供。氧化锆组分以较小量也可对催化剂的总体储氧能力提供一部分。但是在催化剂的一个优选的实施例中, 所述催化剂的储氧能力只是基于富含氧化铈的氧化铈/氧化锆混合氧化物, 同时氧化锆组分是纯粹的氧化锆材料或用 0.5-10wt.% 的已在上面提及的稳定剂稳定的氧化锆。

所述第二活性氧化铝的浓度优选是选自于 5-50g/l。在一个最优选的实施例中, 第一和第二活性氧化铝是相同的并具有比表面积 50-200m²/g, 并用 0.5-25 wt% 的氧化镧、氧化铈、氧化钪、氧化钕、氧化钐、或其混合物来稳定。储氧组分有利地选自富含二氧化铈的二氧化铈/氧化锆混合氧化物(含有 60-90 wt% 的二氧化铈), 用 0.5-10 wt% 的氧化镨 (Pr₆O₁₁) 来稳定。

为了达到抑制硫化氢排放的目的, 催化剂涂层还可含有大约 1-30 g/l 的镍、铁或镁组分。

用于贵金属组分的载体材料的表面积对催化剂的最终催化活性是重要的。通常地, 这些材料的表面积应大于 10m²/g。这些材料的表面积在现有技术中也称作为比表面积或 BET 表面积。所述材料的表面积优选应是大于 50m²/g, 最优选是大于 100m²/g。表面积为 140m²/g 的活性氧化铝是通常的。根据在制造时焙烧的状态, 基于氧化铈或氧化铈/氧化锆混合氧化物的储氧组分可以具有 80m²/g-200m²/g 的表面积。此外, 也可得到表面积低于 10m²/g 的所谓低表面积氧化铈材料。表面积为 100m²/g 的氧化锆材料是通常的。

现参照图 1—3 进一步说明本发明。

图 1：显示了包含第一和第二氧化铝、氧化铈/氧化锆和氧化锆作为载体材料的单层催化剂的一个实施例的结构。

图 2：显示了包含第一和第二氧化铝、氧化铈/氧化锆和氧化锆作为载体材料的单层催化剂的第二个实施例的结构。

图 3 是用在本发明中的燃料切断老化的示意图。

图 1 显示了包含第一和第二活性氧化铝的催化剂涂层的第一个实施例的剖面图。催化剂的不同载体材料用不同的几何形状来标记。只有铂沉积在第一氧化铝上（用正六边形表示）、沉积在氧化铈/氧化锆上（用圆表示）、沉积在氧化锆上（用正八边形表示）。铂晶粒以小圆圈表示。铂和铈沉积在第二氧化铝上。铈晶粒以小菱形表示。在该催化剂中铂和铈相互紧密接触。为了形象化这个事实，铂和铈晶粒成对排列在图 1 中。这种成对排列只是说明目的，并不是限制本发明的保护范围。铂和铈之间实际的关系依赖于制备方法，并且随着通过使铂和铈晶粒与真正的铂/铈合金紧密相邻而在相同的氧化铝颗粒上分离出的铂和铈晶粒而变化。

根据对本发明的理解，预期用紧密相邻的铂和铈晶粒及真正的铂/铈合金可以得到最佳的结果。

虽然在图 1 中第一和第二氧化铝分别用作铂及铂/铈的载体，但是应理解成负载铂的第一氧化铝是一种可选择的组分，其可能因铂也负载在氧化铈/氧化锆和氧化锆组分之上而被忽略。本发明的催化剂的此种实施例是示于图 2 中。在图 2 中，催化剂层不含第一氧化铝组分。

本发明的催化剂可通过多种方法来制备。下面将阐述其中的一

些:

为了将催化涂层涂覆到催化剂载体的通道中, 催化剂载体可用含水的涂层组合物来涂覆, 该含水涂层组合物含有特定催化的颗粒状载体材料。在本发明的上下文中涂层组合物也被称作涂层分散体。将涂层组合物涂覆到催化剂载体上的技术是本领域的技术人员已知的。涂层在空气中干燥并焙烧。干燥优选在 150°C 的高温下进行。对于涂层的焙烧, 应在 200-500°C 下焙烧 0.5-5 小时。

制备涂层组合物之前, 载体材料必须用各自的贵金属催化。对于只含铂的催化剂的载体材料催化, 可以采用传统的技术(例如用含铂的前体化合物的溶液进行浸渍)。只要化合物在所选择的溶剂中是可溶的并且在高温下在空气中一加热就分解成金属, 则任何铂的前体化合物都可以使用。这些铂化合物的例子为氯铂酸、氯铂酸铵、水合四氯化铂、二氯羰基二氯化铂、二硝基二氨基铂、硝酸铂和胺溶性氢氧化铂。优选含氯低或不含氯的前体化合物。特别优选胺溶性氢氧化铂, 例如甲基乙醇胺六羟基合铂(IV) $(\text{MEA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 和乙醇胺六羟基合铂(IV) $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 。这些铂的阴离子复合化合物能够产生高度分散的铂金属沉积是已知的。浸渍后的载体材料在高温下干燥, 并在 200-500°C 的温度下在空气中焙烧使得在其上热固定铂。这样催化后的材料优选分散在水中产生第一分散体。

在利用铂催化各自的载体材料的优选方法中, 载体材料被所谓的注入浸渍液所浸渍。德国专利申请 DE19714732A1 和 DE19714707A1 描述了利用注射的浸渍方法。为此载体材料分散在水中, 然后将铂的碱性前体化合物优选是 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的溶液缓慢注入分散体中。分散体的 PH 值因此上升至碱性区。通过利用乙酸适当地调节分散体

的 PH 值使得铂沉淀在颗粒状材料上当分散体的 PH 值下降时，开始沉淀。实现沉淀通常需要低于 7 的 PH 值。在注入和沉淀过程中，需要连续搅拌使得在整个分散体的体积内快速地分布注入溶液。该方法保证了载体材料上的沉淀的铂化合物的牢固粘附，以致于上面描述的通过干燥和焙烧的热固定再也不是必要步骤。从这种方法得到的分散体可直接用作上面提到的第一分散体。

其次，用铂和铈可溶前体化合物的水溶液浸渍载体、并干燥和焙烧浸渍后的载体，由此可制得负载铂和铈的第二活性氧化铝。适合的铂的前体化合物是上面已经提到的那些。对于铈的前体，氯化六胺铈、三氯化铈、羰基氯铈，水合三氯化铈、硝酸铈和乙酸铈是优选的，但是硝酸铈是最优选的。

第二活性氧化铝可以以任何顺序先后用铂和铈来浸渍或同时用相同的溶液浸渍。这样，将催化后的活性氧化铝干燥和焙烧使得铂和铈固定在上面。然后，该种材料重新分散在水中产生第二分散体。第一和第二分散体混合生成最终的 涂层组合物。

但是，如前面指出的那样，得到铂和铈之间接触地尽可能紧密的催化剂是最理想的。已经发现，通过上面描述的注入沉淀使得首先在载体材料上沉积铂、随后沉积铈的方法可得到最佳的催化剂。为此，铂的碱性前体化合物，优选是胺溶解的铂例如乙醇胺六羟基合铂（IV）是通过用乙酸适当调节分散体的 PH 值至 6—8 之间而被沉淀。铂沉淀后，载体没有干燥和焙烧，但是铈从铈的酸性前体化合物（例如硝酸铈）的溶液中直接沉淀出来。

详细地，通过在水中分散活性氧化铝、然后将铂的胺溶性的前体化合物的水溶液注入到涂层分散体中，由此可制得沉积在活性氧

化铝上的铂和铈的第二分散体。铂的胺溶性的前体化合物很容易地吸附到活性氧化铝上。此后，将铈的酸性前体化合物的水溶液注入到该分散体中，然后适当地调节分散体的 PH 值使得在第二活性氧化铝上固定铂和铈组分。该第二分散体和第一分散体混合来产生催化剂的最终涂层组合物。

借助于下面的实施例将进一步说明本发明的催化剂的有益性质。对下列实施例的所有催化剂而言，使用了由堇青石制得的蜂窝状载体（直径：10.16 厘米；长度 15.24 厘米；蜂窝密度 62cm^{-2} 。）各种基面涂层的浓度或用量是按相对于载体的体积以 g/l 进行表示的。

实施例 1:

本发明的催化剂是通过用下述的催化涂层涂覆蜂窝状载体而制得。制得的涂层包括重量比为 5:1 的铂和铈和总贵金属含量为 1.41g/l (40g/ft^3)。氧化基面涂层组分的浓度是 160g/l 。这个催化剂在下面表示为 C1。

第一分散体的制备:

向乙酸锆溶液中加入富含储氧组分的二氧化铈（70 wt% 二氧化铈，30 wt% 氧化锆，表面积： $200\text{m}^2/\text{g}$ ）。控制氨的注入，并搅拌约 30 分钟，乙酸锆沉淀到二氧化铈/氧化锆上。随后加入稳定氧化铝（3 wt% 氧化镧，97 wt% 氧化铝，表面积： $140\text{m}^2/\text{g}$ ）和大量的氧化锆（表面积： $100\text{m}^2/\text{g}$ ）。此后，将 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 的溶液注入到浆液中，利用乙酸适当调节分散体的 PH 值可使得铂沉淀到二氧化铈/氧化锆和氧

化锆上。

第二分散体的制备：

稳定氧化铝（3 wt%氧化镧，97 wt%氧化铝）分散在水中。然后将不含氯的铂盐（ $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ）注入，其很容易地吸附到氧化铝上。然后注入硝酸铈。通过用乙酸调节 PH 值两种催化组分固定到载体氧化铝上。

将两种分散体混合来形成涂层组合物。载体是用这个组合物通过浸渍涂布、干燥并在 500°C 在空气中焙烧而涂覆。

这个催化剂的各种组分相互之间的位置是示于下。数字是表示涂层组分相对于载体体积的浓度，单位为 g/l。在第一分散体的制备过程中氧化锆在氧化铈/氧化锆上的沉淀使得在涂层焙烧之后得到经氧化锆稳定化的氧化铈/氧化锆（ $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ）。这个材料的氧化铈/氧化锆浓度是 51.7g/l 而氧化锆浓度是 4.3g/l。

催化剂的组成：

70 $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$	}	+0.94Pt	}	混合在单层中
56 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$				
24 ZrO_2				
10 $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$		+0.235Pt/0.235Rh		

前三行给出了从第一涂层分散体制得涂层组分且第四行给出了从第二分散体得到的组分。

对比例 1：

将由本发明的实施例 1 得到的催化剂 C1 与由同族待审的欧洲专

利申请出版号 EP1046423 A2 的实施例 1 得到的双层催化剂进行比较。该催化剂与本发明的催化剂具有类似的组成。它不同于本发明的催化剂之处在于，只用铂催化的载体材料出现在第一层，用铂和铈催化的氧化铝及还含有的组分出现在第二外层。

第一层（内层）的制备：

将一个富含铈的储氧组分（70wt%氧化铈、30wt%氧化锆）。通过受控氨的注入和搅拌约 30 分钟而将乙酸锆沉淀至氧化铈/氧化锆上。随后，将稳定的氧化铝（3wt%La₂O₃, 97wt%Al₂O₃）和大量氧化锆添加如。此后，将铂溶液 (EA)₂Pt(OH)₆ 注入到浆液中，利用乙酸适当调节分散体的 PH 值可使得铂沉淀到氧化铝、氧化锆和二氧化铈/氧化锆上。

在磨细浆液之后，将一整块载体浸入至该浆液中以涂覆第一涂层。完成的基面涂层在于 500℃下在空气中干燥和焙烧之后的保留量是 160g/l。

第二层（外层）的制备：

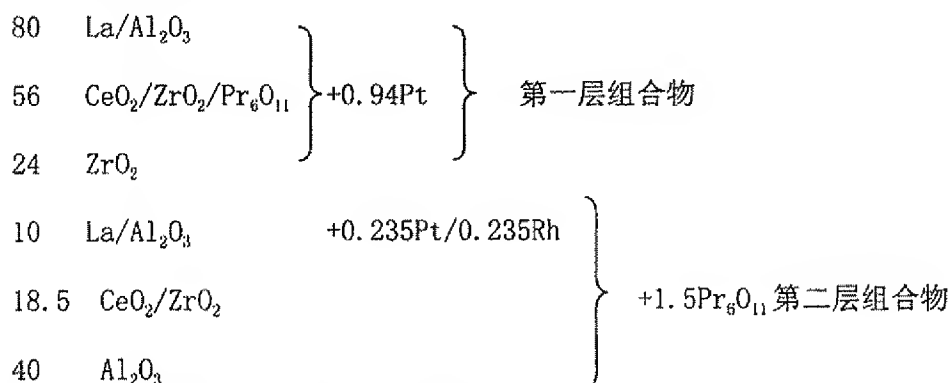
将稳定化的氧化铝（4 wt%氧化铈，96 wt%氧化铝）分散在水中。然后将不含氯的铂盐（(EA)₂Pt(OH)₆）注入，其很容易地吸附到氧化铝上。然后注入硝酸铈。通过调节 PH 值两种催化组分固定到载体氧化铝上。

为了完成基面涂层，引入氧化铝、乙酸锆和富含氧化铈的储氧组分（70 重量氧化铈，30wt%氧化锆）。

在涂覆整块基材之前，将浆液调节至 PH 约 6 并磨细。第二层的

总的基面涂层保留量是 70g/l。将催化剂在 500℃于空气中干燥和焙烧。

这个催化剂的各种组分相互之间的位置是示于下。



在第一层中，氧锆稳定化的氧化铈/氧化锆具有与实施例 1 中相同的氧化铈/氧化锆的重量比(51.7/4.3)。在第二层中乙酸锆是浸渍在该层的所有组分中。

在顶层铂和铑的质量比为 1Pt/1Rh。总的铂和铑的含量为 1.41 g/l (1.175 g Pt/l 和 0.235 g Rh/l)，其质量比率为 5Pt/1Rh (两层的混合质量比)。这个对比催化剂将在下文中表示为 CC1。

催化剂的评价：

本发明的催化剂与对比催化剂（下面两者都被称作样品“催化剂”）的点火温度将在具有 V8 内燃机（8 圆缸发动机；排油量为 5.3 l）的汽车中得到试验。该发动机的废气系统按顺序装备有两个废气转化器。第一个转化器紧密地耦合到发动机上，然而第二个转化器安装在底架下。

紧密耦合的转化器装有只含钯的催化剂，其体积为 0.431 l，直径为 9.3cm (3.66 英寸)，长度为 6.35cm (2.5 英寸)。样品催化

剂的体积为 0.776 l，与紧密耦合的催化剂具有相同的直径，但是长度为 11.43cm (4.5 英寸)。两种样品催化剂分别放入单独的底架下的转化器中。

在测量催化剂的点火温度之前，装有样品催化剂的底架下的转化器首先进行汽车试验标准的老化程序长达 65 小时，该标准由美国环境保护机构所鉴定。转化器的入口温度最高为 850℃。该老化程序为认为等同于 80000km 的正常运行循环。

老化程序后，两个底架下的转化器每次安装一个进行试验。然后根据 FTP75 试验循环进行操作。收集在三个袋子中的排放物列于表 3 中。因为一氧化碳的排放远远低于全部气流和未来的排放物限制，所以一氧化碳的排放没有列举在内。

表 3：FTP75 试验循环结果；非甲醇的碳氢化合物和氮氧化物的复合包数据。

催化剂	NMHC [g/英里]	NO _x [g/英里]
C1	0.08	0.140
CE1	0.10	0.135

实施例 2:

按照实施例 1 制备另一个催化剂。与实施例 1 的不同之处在于，所述催化剂是通过铂与铈的总重量比为 2:1 且铂与铈在二氧化铝上的重量比是保持在 1:1 而制得。在干燥和焙烧后得到的蜂窝状催化剂涂层浓度为 160g/l 的氧化组分和 1.06g/l (30g/ft³) 铂和铈。这个催化剂在下文是称为 C2。

催化剂 C2 的各种组分相互之间的位置和浓度（载体体积的 g/l）是示于下：



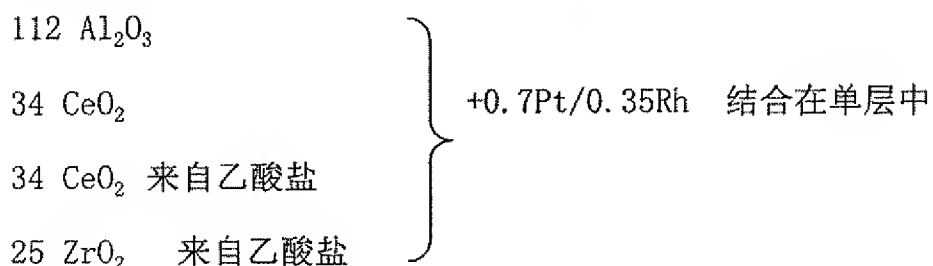
对比例 2：

本发明的催化剂使用用氧化镧、颗粒状氧化锆和颗粒状氧化铈/氧化锆稳定化的活性氧化铝作为催化剂的贵金属的载体材料。

现有催化剂设计是通常基于不稳定的活性氧化铝和颗粒状氧化铈。另外，将乙酸铈和乙酸锆添加至涂料分散体中并转通过焙烧该催化涂层变成在整个催化剂中均匀分散的氧化铈和氧化锆。该涂层然后通过用铂和铑化合物浸渍而被催化。

为了对比这个先有技术于本发明的催化剂，对比催化剂 CC2 是按如下制得：将活性氧化铝（表面积 140m²/g）和颗粒状氧化铈（低表面积材料：10m²/g）分散在水中。在添加了乙酸铈和乙酸锆之后，将所得的涂层分散体用于蜂窝状载体。将由此制得的载体层进行干燥和焙烧，且然后通过使用硝酸四胺铂和硝酸铑的共溶液同时用铂和铑进行浸渍。经浸渍后的涂层再次进行干燥和焙烧。

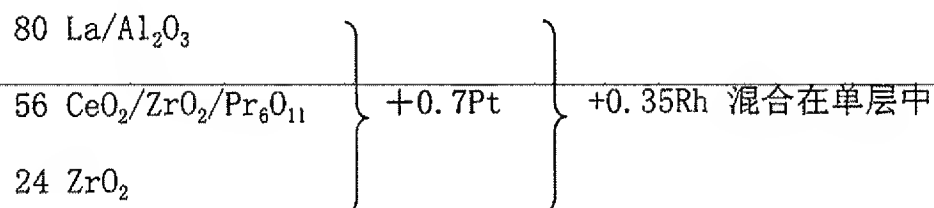
催化剂 CC2 的各种组分相互之间的位置和浓度是示于下：



对比例 3:

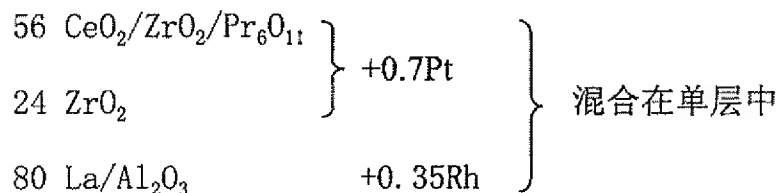
称作为 CC3 的另一个催化剂是按如下制备: 实施例 2 的催化剂的所有酸性组分是首先用实施例 2 中所述的铂进行催化且然后分散在水中并涂布至蜂窝状载体上。将涂层干燥和焙烧。这个对比催化剂具有与催化剂 C2 相同的组分整体浓度。唯一的差别在于, 铂和铑的位置是相对于载体材料和它们相互之间。

催化剂 CC3 的各种组分相互之间的位置和浓度 (载体体积的 g/l) 是示于下:



对比例 4:

使用已在实施例 1 和 2 中描述的方法制备称作为 CC4 的另一个对比催化剂。对比催化剂 CC4 具有与催化剂 C2 相同的各组分整体浓度。与实施例 2 的不同之处在于, 铂和铑是如下所示放置在不同载体材料上:



催化剂 C2, CC2, CC3 和 CC4 的评价

燃料切断老化步骤:

将四个催化剂首先在容量为 2.8 升的发动机上进行所谓的燃料切断老化 76 小时。这个发动机的系统是配备有可对平行放置的所有四个催化剂进行老化的特定适配器。燃料切断包括 19 小时长的四个周期。每个周期由图 3 中所示的两个阶段组成。在阶段 I, 催化剂进行模拟燃料切断条件的 75 个子周期。在每个子周期中, 在催化剂前面的废气温度是通过相应地增加发动机的载荷而调节至 850℃。将发动机在为 1 的 λ 值下操作(化学计量操作)。在 360 秒的化学计量操作的初始阶段, 燃料供应每隔 60 秒间断 5 秒钟, 以致于 λ 值从 1 跃升 2.5, 在高废气温度下, 燃料切断使得催化剂暴露至进行高度氧化并贫废气。在化学计量操作过程中, 在催化剂处的温度是增长 80—100℃, 由于在催化剂处发生放热反应。75 个循环的每个均持续 625 秒。

阶段 II 是由在适中废气温度下模拟用硫化合物使催化剂中毒的 12 个子周期组成。在该每个子周期中, 废气温度是分三步从 490℃至增长 580℃, 且然后增长至 680℃。每个步骤持续 10 分钟。

在燃料切断老化之后, 对于 HC、CO 和 NO_x 及 CO/NO_x 的动态交叉点的转化的点燃温度 $T_{50\%}$ 是用容量为 2 升的发动机测定。术语“点燃温度”是指各个污染物的 5% 由催化剂转化的温度。术语“动态交叉点”和它的测量方法是详细地介绍在本发明者的同族待审欧洲专利申请 EP1046423A2 中。

点燃温度是在空速为 65000h^{-1} 且逐渐增长发动机的废气温度 (38K/min)。在这些测量方法中, λ 值是由振幅为 $\pm 0.5\text{A/F}$ (A/F —空燃比) 和频率为 1Hz 进行调制。平均 λ 值是调整为 0.999 值。

在交叉点的转化值是可同时实现 CO 和 NO_x 最高转化。这个交叉点越高, 催化剂的催化活性的动态行为更好。该交叉点是在废气温度在 400°C 下测定。

测量的结果是列在表 4 中。每个值是几次测量的平均值。交叉点稍微依赖于改变 λ 值的方向。在表 4 中给出的值是 λ 值从富值到贫值和从贫值至有效范围的平均值。

表 4

催化剂	HC	$T_{50\%} [^\circ\text{C}]$		$\text{CO/Nox} [\%]$	
		CO	NO_x	400 $^\circ\text{C}$ 1Hz $\pm 0.5 \text{ A/F}$	400 $^\circ\text{C}$ 1Hz $\pm 1.0 \text{ A/F}$
C2	346	346	341	95	94
CC2	348	349	338	86	85
CC3	351	354	344	89	88
CC4	345	348	342	93	92

表 4 的结果表明, 本发明的催化剂 C2 的催化活性具有明显改进的动态行为, 虽然它的点燃温度 $T_{50\%}$ 于对比催化剂的点燃温度并没有多大不同。在老化过程中, 本发明的催化剂和对比催化剂的交叉点之间的差别在更高废气温度下甚至是更明显的 (例如在催化剂前为 950°C 而不是 850°C)。

实施例 3:

按照与催化剂 C2 相同的方法制得另一催化剂 C3。

对比例 5:

通常将氧化钡以氢氧化钡的形式加入至涂层分散体中以改进催化组合物的氧化铝组分的温度稳定性和改进催化剂的 NO_x 转化。为了在燃料切断老化条件下观察氧化钡对催化活性的影响，制备了对比催化剂 CC5。CC5 是催化剂 C3 的变体。第一涂层分散体的 70g/l 的 $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是降低至 60g/l 且将 10h/l 氧化钡以氢氧化钡的形式加入。

对比例 6:

按照类似于 US5, 200, 384 的实施例 1 制备对比催化剂 CC6。对于表面积为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 的涂层分散体活性氧化铝，使用了表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铈，碳酸锆和氧化锆/氧化铈混合氧化物（重量比 80/20）。铂与铈的重量比是设定为 2: 1 且在最终催化剂中的氧化基面涂层组分的总浓度是增加至 160g/l。按照与 US5, 200, 384 的实施例 1 中尽可能接近的步骤制备催化剂。如所述，将所有铂和铈沉积至活性氧化铝上。为此，使用了 $(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 和硝酸铈。

最终的催化剂具有下列组成：1.06g/l ($30\text{g}/\text{ft}^3$) 铂和铈；铂与铈的重量比是 2: 1；102.4g/l 氧化铝；38.4g/l 氧化铈；6.4g/l 氧化锆（来自于碳酸锆）和 12.8 g/l 氧化锆/氧化铈。该催化剂的所

有氧化组分的浓度是 160g/l。

对比例 7:

按照类似于 US4,965,243 的实施例 1 制备对比催化剂 CC7。对于表面积为 140m²/g 的涂层分散体活性氧化铝，使用了表面积为 80m²/g 的氧化铈，表面积为 100m²/g 的氧化锆和氢氧化钡。铂与铈的重量比是设定为 2:1 且在最终催化剂中的氧化基面涂层组分的总浓度是增加至 160g/l。按照与 US4,965,243 的实施例 1 中尽可能接近的步骤制备催化剂。如所述，将所有铂和铈沉积至活性氧化铝上。为此，使用了 (EA)₂Pt(OH)₆ 和硝酸铈。

最终的催化剂具有下列组成：1.06g/l (30g/ft³) 铂和铈；铂与铈的重量比是 2:1；85.2g/l 氧化铝；48.7g/l 氧化铈；17g/l 氧化锆和 9.1 g/l 氧化钡（来自于氢氧化钡）。

催化剂 C3, CC5, CC6 和 CC7 的评价

四个催化是按如前述进行老化且然后进行与表 4 的结果描述相同的测试步骤。交叉电转化值是在 400℃于 1Hz±1.0A/F 的λ调制下和在 450℃于 1Hz±1.0A/F 的λ调制下测得的。所得的结果是列在表 5 中。

表 5

催化剂	T _{50%} [°C]			CO/Nox [%]	
	HC	CO	NO _x	400°C 1Hz ±0.5 A/F	450°C 1Hz ±1.0 A/F
C3	349	348	344	93	91
CC5	392	376	375	64	64
CC6	378	367	364	57	47
CC7	>450	396	398	49.5	-

对于对比催化剂 CC7，在 45°C 没有检测到交叉点。

对比催化剂 CC5 的交叉点转化是明显地低于催化剂 C3 的对应值。这归功于在燃料切断老化条件下氧化钡对铂的负面影响。燃料切断老化导致铂酸铂的形成且因此导致催化活性的降低。对催化剂 CC7 也同样如此，因为其在燃料切断老化后在 450°C 不能检测到交叉点。

01.04.02

说明书附图

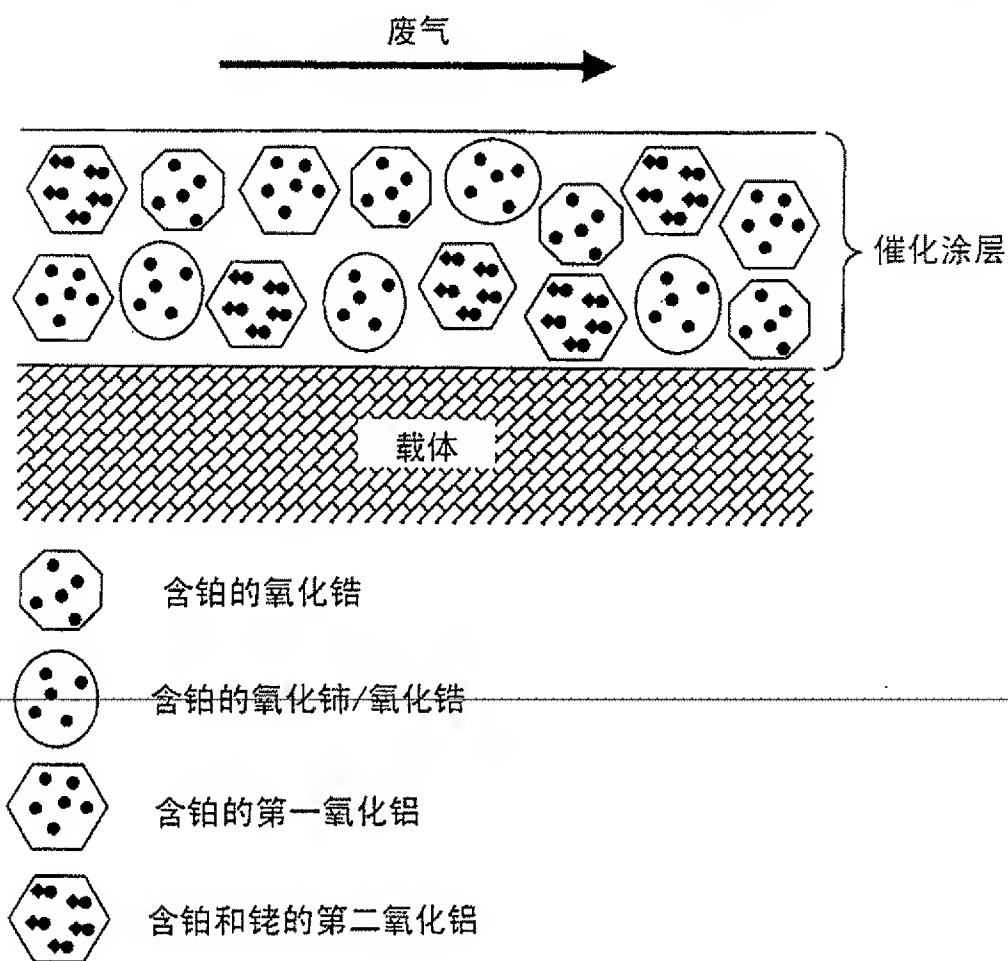


图 1

01.04.02

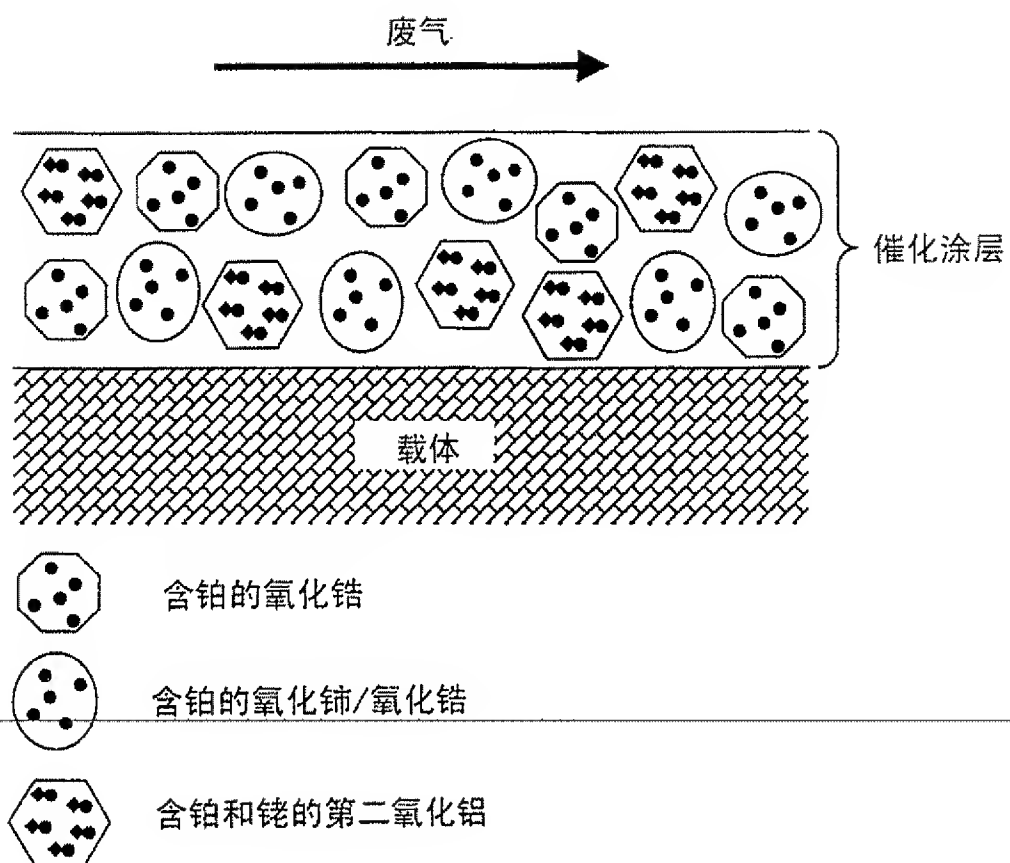


图2

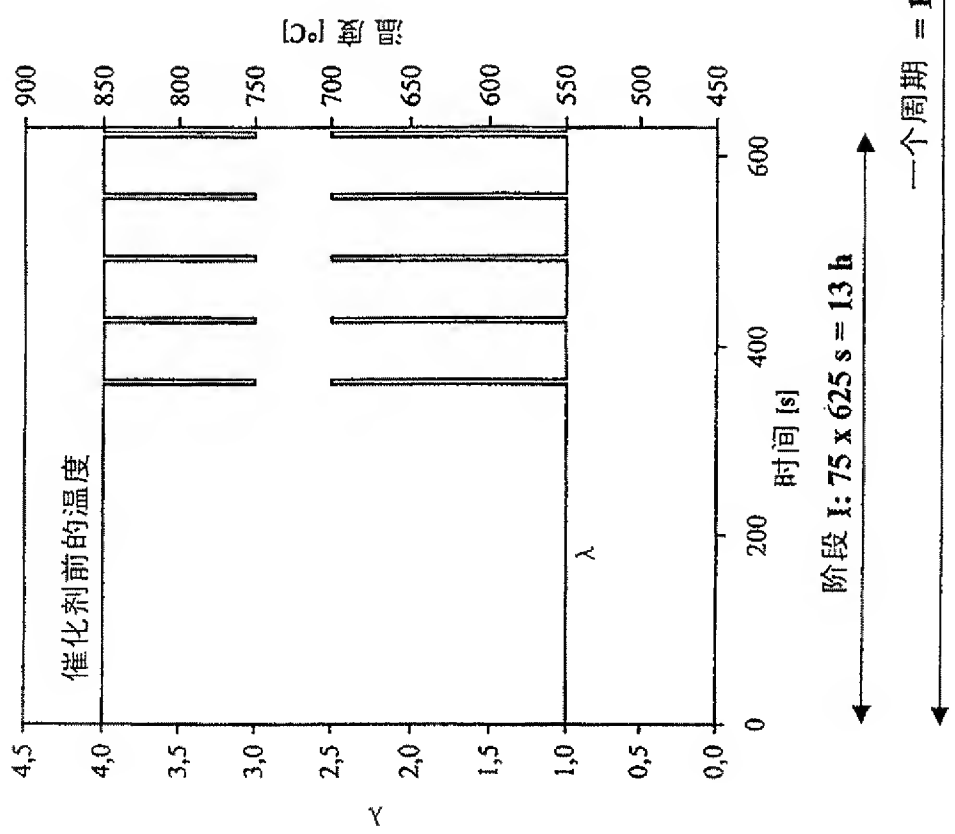
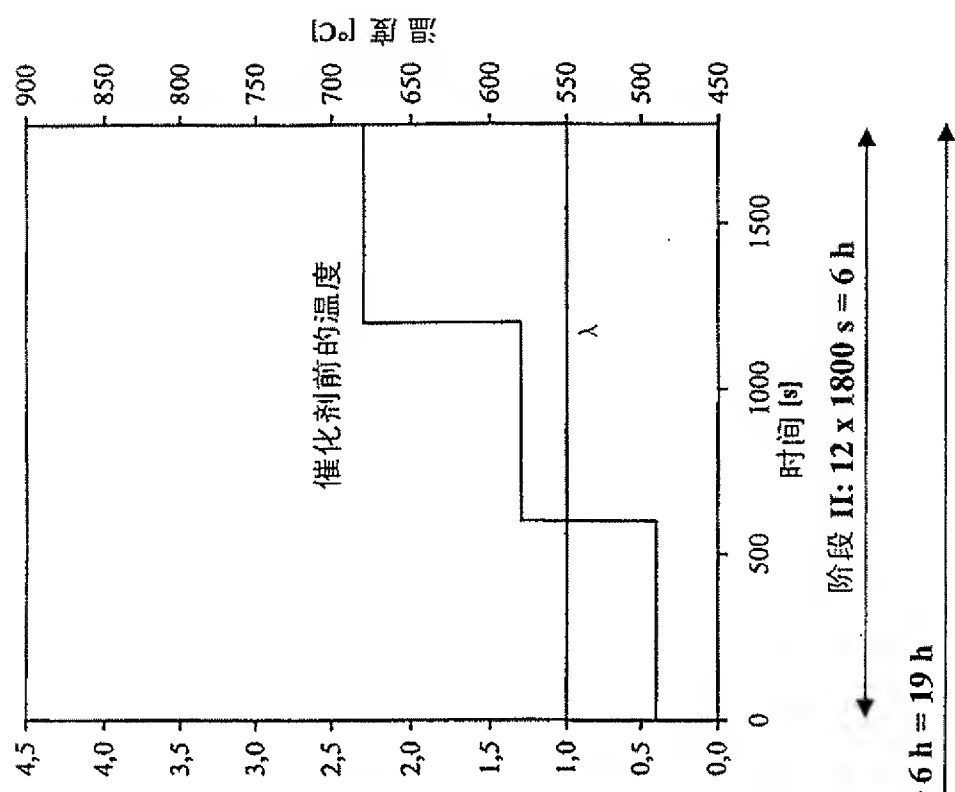


图3